

⑪ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—42333

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 43/04
41/09
// B 01 J 21/12

識別記号

庁内整理番号
7419—4H
7419—4H
7202—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 2 頁)

⑭ ジメチルエーテルの接触製造法

⑯ 特 願 昭58—117204

⑰ 出 願 昭58(1983)6月30日

優先権主張 ⑱ 1982年7月1日 ⑲ 米国(US)
⑳ 394120

㉑ 発 明 者 ローレン・デイル・ブレイク
アメリカ合衆国デラウェア州ウ
イルミントン・ロックフィール

⑳ 出 願 人 ド・ドライブ・サウス3324
イー・アイ・デュ・ポン・ドウ
・ヌムール・アンド・カンパニ
ー
アメリカ合衆国デラウェア州ウ
イルミントン・マーケット・ス
トリート1007
㉒ 代 理 人 弁理士 松井政広

明 細 書

1. 発明の名称

ジメチルエーテルの接触製造法

2. 特許請求の範囲

1. メタノールの接触脱水によるジメチルエーテルの製造法において、触媒として1～20重量%のシリカと80～99重量%のアルミナを含むアルミノケイ酸塩を使用することからなる改良法。
2. 特許請求の範囲第1項記載の方法であつて、触媒が1～10重量%のシリカと90～99重量%のアルミナを含むものである方法。
3. 特許請求の範囲第1項記載の方法であつて、触媒が約6重量%のシリカと約94重量%のアルミナを含むものである方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はメタノールの接触脱水によりジメチルエーテルを製造するための改良された方法に関するものである。より特定して言えば、アルミナを高い割合で含むアルミノケイ酸塩(*aluminosilicate*)を触媒として使用するそのような方法である。

ジメチルエーテルは、化学工業において他の化学製品たとえば硫酸ジメチルを生成する際の出発物質として、そして最近ではエアゾール容器の推進剤として、広く用いられている必需品である。

ジメチルエーテルの生成法として一般に使用されているものの1つはメタノールの接触脱水法であり、リン酸-アルミナ触媒を使う方法である。

この方法はおおむね申し分ないが、触媒が“コーク”する傾向があり、そのことは、好ましい程度を超えて頻りに触媒を交換することを必要とする。“コーキング”とは触媒の表面が炭素で覆われる現象を意味し、このことは触媒の細孔を塞ぎ、その効力を減少させる。

今やリン酸-アルミナ触媒の代わりに1～20

%のシリカと80~99%のアルミナを含むアルミノケイ酸塩を触媒とすると、このコーキングを最小にできることが見出された。驚べきことに、本発明のアルミノケイ酸塩触媒の使用はコーキングの量を減少させるばかりでなく、このことが重要なのだが、リン酸-アルミナ触媒を使用した時よりも脱水反応の速度を増加させ、生成する副産物、特に水素、一酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレンそして種々の高融点をもつ物質の量を著しく減少させる。

メタノールの接触脱水によるジメチルエーテルの製造は良く知られていて、またJohn C. Woodhouse による米国特許第2,014,408号に詳細に述べられている。

この反応過程は次の一般式で表わされる。



反応の生成物はおもにジメチルエーテルと未反応メタノールと水の混合物である。

この反応は通常、連続的にカラム型の反応装置

(3)

オ州、ビーチウッド(Beachwood)のハーショウ・ケミカル・カンパニー社(Harshaw Chemical Company)から「AL-1602」の商標名で販売されているものである。

触媒は適当な量のケイ酸ナトリウムとアルミン酸ナトリウムを50~70℃の温度で水溶液中で塩酸によつてpHを約8に調節することによつて共沈させる周知の方法で調製することができる。得られたゲルを、それは水酸化物の混合物であるが、回収し、塩化物イオンがなくなるまで洗浄し、サラサラの粉末に乾燥させ、ペレットにし、450~650℃で焼成し、触媒として直接使用できる物質を得た。

触媒は通常、円筒状ペレットの形で使用される。粒径は既知の化学工学の原理に従つて選択され、一般にすべての方向に2~130μmの範囲である。気孔の体積、細孔の寸法、ペレットの総表面積は同様に選択の問題であり、それぞれ0.2~0.8 cc/g、25 Å単位以上、100~250 m²/gである。

(5)

で、蒸気相中で、一般的に反応装置床の最高温度は200~500℃、好ましくは275~420℃で、大気圧から3447 KPa(ゲージ)まで、好ましくは1034~1723 KPaの圧力のもとで行なわれる。触媒は反応装置に通例の方法によつて充填され、そして蒸気化され予備加熱された(200~300℃に)メタノールはその中を好ましくは下向きに通過させられる。反応装置中におけるメタノールの滞留時間は反応装置の流出物からジメチルエーテルを回収する方法やそれを精製する方法自身と同様に周知の化学工学の原理に従つて決定される。

本発明に従つて使用される触媒は1~20重量%のシリカと80~99重量%のアルミナを含むアルミノケイ酸塩で、好ましくは1~10重量%のシリカと90~99重量%のアルミナさらに好ましくは、約6重量%のシリカと約94重量%のアルミナからなるものである。本発明の使用に特に適した触媒は約6重量%のシリカと約94重量%のアルミナを含むアルミノケイ酸塩で、オハイ

(4)

実施例 — 好適態様

以下に述べる「部」とはすべて「重量部」を意味する。

6.5mmの円筒ペレット状の「Harshaw AL-1602」600部を長さ/直径の比が5である断熱カラム反応装置につめた。

270℃に予備加熱されたメタノールを連続的に反応装置の頂上に供給した。蒸気を1時間に9000部の割合で触媒床にそつて下向きに通過させた。反応装置の圧力は1034 KPaでまた反応床の温度は最高390℃にまで達した。

反応装置に出た蒸気は以下のような平均的な組成をもつ生成物を得るために濃縮した。

ジメチルエーテル	57重量%
メタノール	20重量%
水	23重量%

特許出願人 イー・アイ・デュ・ポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー

代理人 井理士 松井政広 (外1名)

(6)